



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 50 598 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 L 39/12
H 01 L 39/24
C 23 C 30/00

⑳ Aktenzeichen: 197 50 598.8
㉔ Anmeldetag: 14. 11. 97
㉓ Offenlegungstag: 25. 6. 98

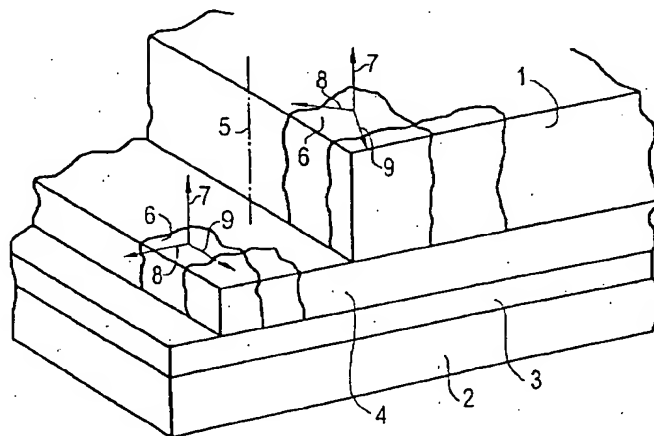
⑥⑥ Innere Priorität:
196 52 804. 6 18. 12. 96
⑦① Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦② Erfinder:
Heinemann, Klaus, Dr., 37127 Niemetal, DE;
Wiesmann, Jörg, 37081 Göttingen, DE; Hoffmann,
Jörg, Dr., 37081 Göttingen, DE; Dzick, Jürgen, 37075
Göttingen, DE; Freyhardt, Herbert Carl, Prof. Dr.,
37085 Göttingen, DE; Neumüller, Heinz-Werner, Dr.,
91080 Uttenreuth, DE; Schmidt, Wolfgang, Dr.,
91056 Erlangen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Erzeugnis mit einem Substrat aus einem teilstabilisierten Zirkonoxid und einer Pufferschicht aus einem vollstabilisierten Zirkonoxid sowie Verfahren zu seiner Herstellung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis mit einem Substrat (2) aus einem teilstabilisierten Zirkonoxid und einer Pufferschicht (4) aus einem vollstabilisierten Zirkonoxid. Dabei ist das Substrat (2) untexturiert und die Pufferschicht (4) biaxial texturiert sowie über eine Zwischenschicht (3) aus einem von Zirkonoxid verschiedenen, mit diesem kompatiblen Werkstoff mit dem Substrat (2) verbunden. Dieses Erzeugnis wird insbesondere hergestellt unter ionenstrahlunterstütztem Abscheiden der Pufferschicht (4). Es eignet sich insbesondere als Träger für eine Funktionsschicht (1) aus einem keramischen Supraleiter, z. B. zur Verwendung als supraleitender Strombegrenzer.



DE 197 50 598 A 1

DE 197 50 598 A 1

Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis mit einem Substrat aus einem teilstabilisierten Zirkonoxid und einer Pufferschicht aus einem vollstabilisierten Zirkonoxid. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Erzeugnisses.

Ein solches Erzeugnis geht hervor aus einem Aufsatz von K.S. Harshavardhan et al., Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1638.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein solches Erzeugnis, dessen Pufferschicht als Unterlage für eine Schicht aus einem keramischen Supraleiter, insbesondere einem Hochtemperatursupraleiter, dient. Ein derart um eine Funktionsschicht aus einem Hochtemperatursupraleiter ergänztes Erzeugnis findet insbesondere Verwendung in einem supraleitenden Strombegrenzer für ein elektrisches Energieverteilungsnetz. Bei einem solchen Strombegrenzer wird ausgenutzt, daß ein Supraleiter bei entsprechend tiefer Temperatur seine Supraleitfähigkeit nur beibehält, solange eine Stromdichte eines ihn durchsetzenden Stromes unterhalb eines gewissen Grenzwertes bleibt. Dieser Grenzwert wird herkömmlich als "kritische Stromdichte" bezeichnet und ist grundsätzlich abhängig von der Temperatur des Supraleiters und einem eventuell vorhandenen Magnetfeld, welches diesen durchsetzt. Für einen Hochtemperatursupraleiter, welcher für eine technische Anwendung in Betracht gezogen wird, ist die Temperatur gewöhnlich die Temperatur des flüssigen Stickstoffs bei normalem Druck; das Magnetfeld wird herkömmlich als Null angenommen, sofern nicht eine besondere diesbezügliche Angabe erfolgt.

Der zur Anwendung in einem supraleitenden Strombegrenzer in Betracht gezogene Hochtemperatursupraleiter, insbesondere eine Verbindung mit der chemischen Formel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ oder eine der Thallium enthaltenden Verbindungen $(\text{Tl}, \text{Pb})_n (\text{Ba}, \text{Sr})_m \text{Ca}_k \text{Cu}_l \text{O}_y$ mit $(nmkl) = (2212)$ oder (1223) , kann für den angegebenen Zweck bereitgestellt werden in Form einer Schicht oder Anordnung aus Schichten, wobei die bzw. jede Schicht eine Dicke in der Größenordnung von 1 μm hat und wobei die bzw. alle Schichten einen Flächeninhalt von einigen Quadratmetern haben. In einem dreiphasigen Energieverteilungsnetz gemäß herkömmlicher Praxis müßten drei solcher Strombegrenzer parallel installiert werden.

Das Erzeugnis, welches aus dem obengenannten Aufsatz hervorgeht, umfaßt ein Substrat aus einem polykristallinen, teilstabilisierten Zirkonoxid und eine darauf aufgebraute Pufferschicht aus einem vollstabilisierten Zirkonoxid. Zirkonoxid zeichnet sich aus durch thermomechanische Eigenschaften, insbesondere einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, welche mit den entsprechenden thermomechanischen Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gut übereinstimmen. Daher ist Zirkonoxid grundsätzlich besonders geeignet als Substrat für eine Schicht aus einem Hochtemperatursupraleiter. Reines Zirkonoxid kommt in der Regel allerdings nicht in Frage, da reines Zirkonoxid bei bestimmten Temperaturen zu Phasenumwandlungen neigt und dementsprechend nicht hinreichend stabil ist. Es ist allerdings möglich, diese Phasenumwandlungen zu behindern oder völlig auszuschließen, indem dem Zirkonoxid ein anderes Oxid, ausgewählt beispielsweise aus der Gruppe umfassend Yttriumoxid, Erdalkalioxide und Oxide der Seltenen Erden, beigemischt wird. Ein vollstabilisiertes Zirkonoxid ergibt sich z. B. durch Beifügung von 8 bis 12, insbesondere 9 Mol-% Yttriumoxid, ein teilstabilisiertes Zirkonoxid, welches als Substrat für Hochtemperatursupraleiter bewährt ist, durch Beifügung von 3 Mol-% Yttriumoxid zu reinem Zirkonoxid.

In einem Aufsatz von Y. Iijima et al., Appl. Phys. Lett. 60

(1992) 769 ist ein Erzeugnis mit einem Substrat aus einer näher beschriebenen Nickellegierung beschrieben, welches mit einem biaxial texturierten Hochtemperatursupraleiter der genannten Zusammensetzung beschichtet ist. Unter "biaxialer" Textur wird dabei eine Textur verstanden, bei welcher jeder Kristallit des Hochtemperatursupraleiters kristallographische Achsen hat, welche hinsichtlich der makroskopischen Geometrie der Schicht in besonderer Weise ausgerichtet sind. Dabei hat jeder Kristallit eine kristallographische c-Achse, bezüglich derer die Kristallstruktur des Kristalliten eine maximal hohe Symmetrie aufweist, etwa parallel zu einer senkrecht zu der Schicht ausgerichteten Hauptachse ausgerichtet ist. "Etwa parallel" läßt in diesem Zusammenhang durchaus merkliche Abweichungen einer Orientierung einer c-Achse von der Hauptachse zu; jedoch sollte eine Halbwertsbreite der Winkelverteilung der Orientierung der c-Achsen auf einen annehmbaren Wert beschränkt bleiben. Im vorliegenden Zusammenhang kann diese Halbwertsbreite bis zu 30° betragen; bevorzugt wird eine Halbwertsbreite bis zu höchstens 10°. Eine c-Achse läßt sich in jedem Fall identifizieren im tetragonalen, hexagonalen, rhomboedrischen und kubischen Kristallsystem. Die c-Achse ist beim tetragonalen Kristallsystem vierzählig, den anderen Kristallsystemen sechszählig; das kubische Kristallsystem hat darüber hinaus mehrere c-Achsen. Andere kristallographische Achsen, welche zusammen mit der c-Achse ein orthogonales System bilden, werden geläufig als a-Achse und b-Achse bezeichnet. Eine weitere Forderung für eine biaxiale Textur ist, daß die a-Achsen der Kristallite etwa parallel untereinander sind, wobei wiederum "etwa parallel" eine gegebenenfalls merkliche Abweichung von der Parallelität im strengen Sinne zuläßt. Eine besonders bevorzugte biaxiale Textur würde sich auszeichnen durch eine Halbwertsbreite der Winkelverteilung der c-Achsen unter 5° und eine Halbwertsbreite einer Winkelverteilung der a-Achsen unter 10°. Funktionell bildet eine biaxiale Textur somit gewissermaßen eine speziell orientierte einkristalline Struktur in einer polykristallinen Struktur nach.

Um die biaxiale Textur des Supraleiters in dem aus dem soeben genannten Aufsatz hervorgehenden Erzeugnis zu erreichen, wird das (wie gewöhnlich polykristalline und untexturierte) metallische Substrat dieses Erzeugnisses beschichtet mit einer Pufferschicht aus vollstabilisiertem Zirkonoxid. Bei dem zur Abscheidung der Pufferschicht nutzten speziellen Beschichtungsverfahren, bei dem das vollstabilisierte Zirkonoxid durch einen ersten Ionenstrahl verdampft wird und als Strahl von Atomen oder Molekülen zum Substrat gelangt, wird das Substrat mit der darauf aufwachsenden Pufferschicht einem zweiten, unter bestimmtem Winkel einfallenden Ionenstrahl ausgesetzt. Dieser zweite Ionenstrahl bewirkt, daß sich die Pufferschicht mit der gewünschten biaxialen Textur abscheidet. Auf dieser biaxial texturierten Pufferschicht wird dann die Funktionsschicht aus dem Hochtemperatursupraleiter aufgewachsen, wozu der Hochtemperatursupraleiter mit einem herkömmlichen Laserablationsverfahren abgeschieden wird. Die biaxiale Textur der Pufferschicht setzt sich weitgehend von selbst in die Funktionsschicht fort und verleiht somit auch dieser die gewünschte biaxiale Textur mit einer Halbwertsbreite der bereits erwähnten Winkelverteilung zwischen 20° und 30°. Die kritische Stromstärke dieser Funktionsschicht ist bezeichnet mit $1,4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

Zur Herstellung einer biaxial strukturierten Schicht aus vollstabilisiertem Zirkonoxid sei ergänzend hingewiesen auf einen Aufsatz von Iijima et al., Proc. of the 4th Intern. Symposium of Superconductivity, Tokyo, 14.-17. Okt. 1991, S. 517 ff., und einen Aufsatz von Iijima et al., Proc. of the 4th Intern. Symposium on Superconductivity, Tokyo,

14.-17. Okt. 1991, S. 679 ff.

Während die Abscheidung einer biaxial strukturierten Pufferschicht aus vollstabilisiertem Zirkonoxid auf einem metallischen Substrat wie beschrieben gelingt, scheitert die Abscheidung einer solchen Pufferschicht auf einem Substrat aus unstrukturiertem teilstabilisiertem Zirkonoxid.

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Erzeugnis der eingangs genannten Art anzugeben, welches eine Pufferschicht aus biaxial strukturiertem vollstabilisiertem Zirkonoxid aufweist.

Zur Lösung dieser Aufgabe angegeben wird ein Erzeugnis mit einem Substrat aus einem teilstabilisierten Zirkonoxid und einer Pufferschicht aus einem vollstabilisierten Zirkonoxid, bei dem das Substrat untexturiert und die Pufferschicht biaxial texturiert sowie über eine Zwischenschicht, welche aus einem von Zirkonoxid verschiedenen, mit diesem kompatiblen Werkstoff besteht, mit dem Substrat verbunden ist.

Erfindungsgemäß wird zwischen dem Substrat und der Pufferschicht eine Zwischenschicht aus einem von Zirkonoxid verschiedenen, mit diesem kompatiblen Werkstoff vorgesehen. Der Aufbau der Pufferschicht direkt auf dem untexturierten Zirkonoxid wird somit vermieden, sondern erfolgt auf einer Zwischenschicht aus geeignetem Werkstoff.

Als Werkstoff für die Zwischenschicht wird Aluminiumoxid, welches nicht texturiert zu werden braucht, bevorzugt. Wahlweise können andere Werkstoffe, insbesondere Magnesiumoxid, Ceroxid und Strontiumtitanat, verwendet werden. An den Werkstoff sind Anforderungen lediglich dahingehend zu stellen, daß er den Aufbau einer texturierten Zirkonoxidschicht erlaube und hinsichtlich seiner entsprechenden thermomechanischen Fähigkeiten kompatibel mit dem Zirkonoxid sei, ebenso wie das Zirkonoxid mit keramischen Supraleitern kompatibel ist.

Die Zwischenschicht hat vorzugsweise eine Dicke zwischen 50 nm und 500 nm. Sie soll auch keine Lücken haben.

Die Pufferschicht des Erzeugnisses hat vorzugsweise eine Dicke zwischen 100 nm und 1500 nm.

Mit besonderem Vorzug ist die Pufferschicht des Erzeugnisses etwa senkrecht zu einer Hauptachse ausgerichtet und besteht aus Kristalliten mit jeweiligen kristallographischen c-Achsen, wobei eine Verteilung von Winkeln zwischen der Hauptachse und jeweils einer c-Achse eine Halbwertsbreite von weniger als 100 hat. Diese Weiterbildung des Erzeugnisses ist von besonderer Bedeutung im Zusammenhang mit der Verwendung des Erzeugnisses als Grundlage für eine Funktionsschicht aus einem Hochtemperatursupraleiter, da eine solche biaxiale Texturierung von hoher Bedeutung zur Erzielung einer hohen Stromtragfähigkeit einer solchen Funktionsschicht ist.

Eine besondere Weiterbildung des Erzeugnisses zeichnet sich dadurch aus, daß die Pufferschicht direkt mit einer Funktionsschicht aus einem keramischen Supraleiter, insbesondere einem Hochtemperatursupraleiter, beschichtet ist. Dieser keramische Supraleiter ist insbesondere eine Verbindung gemäß der Formel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Besonders bevorzugt ist es, daß die Funktionsschicht eine kritische Stromdichte von mehr als 10^4 A/cm^2 , insbesondere zwischen 10^5 A/cm^2 und $3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ hat. Um das Erzeugnis besonders zu qualifizieren zum Einsatz in einem supraleitenden Strombegrenzer, sollte die kritische Stromdichte $5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ nicht unterschreiten, weiter vorzugsweise zumindest $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ betragen.

Auch die Funktionsschicht des Erzeugnisses weist vorzugsweise eine biaxiale Texturierung auf, wobei die biaxiale Texturierung der bereits erwähnten biaxialen Texturierung der Pufferschicht entspricht. Diese biaxiale Texturierung der Funktionsschicht ist der Erzielung einer hohen kritischen

Stromdichte der Funktionsschicht sehr förderlich.

Bevorzugten Einsatz findet das um eine supraleitende Funktionsschicht ergänzte Erzeugnis als supraleitender Strombegrenzer in einem Energieverteilungsnetz.

Zur Lösung der auf ein Verfahren bezogenen Aufgabe angegeben wird ein Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem Substrat aus einem teilstabilisierten Zirkonoxid und einer Pufferschicht aus einem vollstabilisierten Zirkonoxid, wobei das Substrat untexturiert und die Pufferschicht biaxial texturiert sowie über eine Zwischenschicht, welche aus einem von Zirkonoxid verschiedenen, mit diesem kompatiblen Werkstoff besteht, mit dem Substrat verbunden ist, wobei sich das Verfahren auszeichnet durch folgende Schritte:

15 Bereitstellen des Substrates;

Abscheiden der Zwischenschicht auf dem Substrat; und

Abscheiden der Pufferschicht auf der Zwischenschicht durch Ionenstrahlunterstütztes Abscheiden.

Das Ionenstrahlunterstützte Abscheiden einer biaxial texturierten Pufferschicht ist grundsätzlich bekannt aus zitierten Dokumenten des Standes der Technik, worauf hiermit verwiesen wird.

Das Ionenstrahlunterstützte Abscheiden ist insbesondere ein Sputtern, also ein Verfahren, bei dem der Werkstoff der Zwischenschicht mittels elektrisch geladener Teilchen, insbesondere Elektronen, Sauerstoffionen oder Argonionen, aus einem festen Target herausgelöst wird. Der herausgelöste Werkstoff gelangt als Strahl von Atomen oder Molekülen, gegebenenfalls ionisiert, zu dem Substrat und schlägt sich dort, unterstützt von einem weiteren Ionenstrahl unter Bildung der gewünschten biaxialen Textur, nieder.

Auch das Abscheiden der Zwischenschicht erfolgt bevorzugt durch Sputtern, wobei dazu eine Unterstützung durch einen weiteren Ionenstrahl nicht unbedingt erforderlich ist.

Auf der fertig abgeschiedenen Pufferschicht wird vorzugsweise eine Funktionsschicht aus einem keramischen Supraleiter, insbesondere einem Hochtemperatursupraleiter, abgeschieden. Dies erfolgt insbesondere mittels Laserablation, wobei der Werkstoff der Funktionsschicht durch einen Laserstrahl aus einem entsprechenden Target herausgelöst wird und als Strahl von Atomen oder Molekülen zu dem Substrat gelangt, wo er sich niederschlägt. Als Alternative zur Laserablation kommt thermische Ko-Verdampfung in Betracht.

Alle vorstehend erwähnten Abscheideverfahren können rein physikalisch erfolgen, also ohne das Auftreten einer chemischen Reaktion; je nach ausgewähltem Verfahren kann auch die Anwesenheit einer reaktiven Komponente, insbesondere Sauerstoff, während des Abscheidens erforderlich sein. Dies gilt besonders für die Abscheidung des keramischen Supraleiters, bei dem die Einstellung des Sauerstoffgehalts bekanntermaßen kritisch ist. Die Beistellung der reaktiven Komponente kann erfolgen in Form einer entsprechenden Atmosphäre, in welcher das Abscheiden vor sich geht, oder in Form eines entsprechenden Ionenstrahls, beispielsweise im Rahmen des Ionenstrahlunterstützten Abscheidens.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nunmehr anhand der Zeichnung erläutert. Diese ist nicht als maßstabsgerechte Wiedergabe eines entsprechenden Erzeugnisses zu verstehen, sondern zur Herausstellung bestimmter Merkmale leicht verzerrt.

Im einzelnen zeigen:

Fig. 1 ein Erzeugnis mit einem Substrat aus teilstabilisiertem Zirkonoxid und einer Pufferschicht aus vollstabilisiertem Zirkonoxid sowie einer Funktionsschicht aus einem Hochtemperatursupraleiter;

Fig. 2 eine Skizze zur Erläuterung eines Verfahrens zur

Herstellung eines solchen Erzeugnisses.

Fig. 1 zeigt ein Erzeugnis, welches eine Funktionsschicht 1 aus dem Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ trägt.

Die Funktionsschicht 1 wird getragen von einem Substrat 2 aus einem teilstabilisiertem Zirkonoxid. Dieses besteht aus einem Gemisch aus 97 Mol-% reinem Zirkonoxid und 3 Mol-% Yttriumoxid und ist unter dem Kürzel "PSZ" einschlägig bekannt. Direkt auf dem Substrat 2 liegt eine Zwischenschicht 3 aus Aluminiumoxid, deren Funktion später erläutert wird. Auf der Zwischenschicht 3 liegt direkt eine Pufferschicht 4 aus vollstabilisiertem Zirkonoxid auf. Dieses ist ein Gemisch aus 91 Mol-% reinem Zirkonoxid und 9 Mol-% Yttriumoxid und unter dem Kürzel "YSZ" einschlägig bekannt. Auf dieser Pufferschicht 4 liegt die Funktionsschicht 1 direkt auf. Sowohl das Substrat 2 als auch alle Schichten 3, 4 und 1 sind im wesentlichen eben und etwa senkrecht zu einer Hauptachse 5 orientiert.

Das Erzeugnis soll verwendet werden in einem Supraleitenden Strombegrenzer, dessen Funktion bereits erläutert worden ist. Dazu ist es erforderlich, daß die Funktionsschicht 1 eine möglichst hohe kritische Stromstärke aufweise, entsprechend einer möglichst hohen Tragfähigkeit für einen elektrischen Strom, welcher diese Funktionsschicht 1 senkrecht zu Hauptachse 5 durchsetzt. Um dies zu erreichen, müssen die Kristallite 6 der Funktionsschicht 1 in besonderer Weise orientiert sein, und aus dieser besonderen Orientierung resultiert eine besondere, "biaxial" genannte Texturierung der Funktionsschicht 1. Bekanntermaßen kann eine solche biaxial texturierte Funktionsschicht 1 erzeugt werden durch Aufwachsen auf einer entsprechend biaxial texturierten Pufferschicht 4. Demnach kommt es darauf an, zuerst der Pufferschicht 4 eine biaxiale Textur zu verleihen. Jeder Kristallit 6 der Pufferschicht 4, und ebenso jeder Kristallit 6 der Funktionsschicht 1, hat eine Kristallstruktur, deren Orientierung bestimmt ist durch drei untereinander orthogonale Achsen 7, 8 und 9, nämlich eine c-Achse 7, eine a-Achse 8 und eine b-Achse 9. Die c-Achse 7 ist dabei eine Symmetrieachse des kristallinen Gefüges des Kristalliten 6 mit maximaler Symmetrie. Die b-Achse 9 und die a-Achse 8 bezeichnen Achsen der kristallinen Struktur mit jeweils geringer werdender Symmetrie. Um in der Funktionsschicht 1 eine größtmögliche Stromtragfähigkeit zu erreichen, ist es erforderlich, daß die a-Achsen 8 und die b-Achsen 9 weitgehend senkrecht zur Hauptachse 5 orientiert, also parallel zu einer durch die Funktionsschicht 1 definierten Ebene ausgerichtet sind. Entsprechend muß die c-Achse 7 weitgehend parallel zur Hauptachse 5 orientiert sein. Außerdem sollen auch alle a-Achsen 8 weitgehend parallel zueinander sein. Dies entspricht der genannten biaxialen Texturierung. In der Realität wird eine Ausrichtung aller c-Achsen 7 streng parallel zur Hauptachse 5 kaum jemals erreicht, aber es ist möglich, eine Winkelverteilung der c-Achsen 7 zu erhalten, deren Halbwertsbreite vergleichsweise gering ist. Mit vergleichsweise einfachen Mitteln kann eine Halbwertsbreite von weniger als 30° erreicht werden, welche zur Anwendung des Erzeugnisses in einem supraleitenden Strombegrenzer allerdings noch zu groß sein kann. Bevorzugt ist es, eine Halbwertsbreite unterhalb von 10° zu erreichen, und dies ist mit speziellen Verfahren auch möglich. Für die gewünschte Parallelität der a-Achsen 8 untereinander gelten vergleichbare Erwägungen und Bevorzugen. Ein Verfahren zur Herstellung des Erzeugnisses liefert zunächst die Pufferschicht 4 mit entsprechender Texturierung, denn erfahrungsgemäß wächst auf einer solcherart texturierten Pufferschicht 4 die Funktionsschicht 1 ohne weitere Maßnahmen mit der gewünschten Texturierung auf. Als Material für die Pufferschicht 4 hat sich vollstabilisiertes Zirkonoxid bewährt, allerdings hat es sich auch gezeigt, daß entsprechend

texturiertes vollstabilisiertes Zirkonoxid nicht auf einem Substrat 2 aus untexturiertem teilstabilisiertem Zirkonoxid aufwachsen kann.

Um dennoch die Abscheidung einer biaxial texturierten Pufferschicht 4 zu erreichen, wird das Substrat 2 zunächst mit einer Zwischenschicht 3 aus einem von Zirkonoxid verschiedenen, mit diesem thermomechanisch kompatiblen Werkstoff versehen. Dieser Werkstoff ist vorliegend Aluminiumoxid, es kommen aber auch andere Werkstoffe in Betracht. Wesentlich ist, daß der Werkstoff der Zwischenschicht 3 nicht zum Auftreten starker mechanischer Spannungen an den Übergängen zum Substrat oder zur Pufferschicht 4 führt, und dies auch dann nicht, wenn das Substrat von einer üblichen Raumtemperatur aus auf die Temperatur des unter normalem Druck flüssigen Stickstoffes abgekühlt wird. Die Dicke der Zwischenschicht wird auf einen Wert zwischen 50 nm und 500 nm bemessen, was ebenfalls dem Zweck der Vermeidung mechanischer Spannungen förderlich ist. Die Pufferschicht 4 wird abgeschieden mit einer Dicke zwischen 100 nm und 1500 nm. Die biaxial texturierte Funktionsschicht 1 hat im Experiment eine kritische Stromdichte von etwa 10^6 A/cm^2 gezeigt, womit eine vernünftigerweise zu stellende Vorgabe für die Verwendung des Erzeugnisses in einem supraleitenden Strombegrenzer erfüllt ist. Es versteht sich, daß die Zwischenschicht 7 möglichst homogen, dicht und frei von Lücken und Rissen sein soll, damit die Pufferschicht 4 frei von Fehlern aufwachsen kann.

Ein Verfahren zur Herstellung des aus **Fig. 1** erkennbaren Erzeugnisses ist in **Fig. 2** skizziert. Der auf dem Substrat 2 zu bildende, anhand der **Fig. 1** näher erläuterte Schichtaufbau wird mittels rein physikalischer oder einer chemischen Reaktion involvierender Herstellungsverfahren grundsätzlich bekannter Art erzeugt. Besonders kritisch ist die Herstellung der Pufferschicht 4, welche in **Fig. 2** andeutungsweise skizziert ist. Das Material für die Pufferschicht 4 wird bereitgestellt in Form eines als Target 10 bezeichneten Festkörpers. Dieser wird von einem Laser-, Elektronen- oder Ionenstrahl 11 bestrahlt, und dabei wird aus dem Target 10 Material in Form eines Strahls 12 von Atomen oder Molekülen herausgelöst. Dieser Strahl 12 gelangt, gegebenenfalls verteilt in einem Trägergas 13, zu dem Substrat 2 und wird dort unter Bildung der Pufferschicht 4 niedergeschlagen. Um die gewünschte biaxiale Texturierung der Pufferschicht 4 zu erreichen, wird das Substrat 2 zusätzlich von einem unterstützenden Ionenstrahl 14 bestrahlt. Dieser unterstützende Ionenstrahl 14 vermag zu gewährleisten, daß sich die Pufferschicht 4 mit der gewünschten biaxialen Textur abscheidet. Das Trägergas 13 kann je nach Ausgestaltung des Verfahrens inert sein, d. h. auf die eigentliche Abscheidung keinen direkten Einfluß nehmen; es ist auch denkbar, das Trägergas 13 so zu wählen, daß es mit dem Material des Targets 10 eine gewünschte chemische Reaktion eingeht. Solches ist unter Umständen von Bedeutung bei der Abscheidung der Funktionsschicht 1 aus einem Hochtemperatursupraleiter, da in einer derartigen Funktionsschicht 1 der Gehalt an Sauerstoff in der Regel sehr kritisch ist und über eine kontrollierte Zufuhr von Sauerstoff mittels des Trägergases 13 gesteuert werden kann.

Bevorzugte Verfahren zur Abscheidung der Zwischenschicht 3 und der Pufferschicht 4 sind Sputterverfahren, also Verfahren, bei denen es zur Bestrahlung eines entsprechenden Targets 10, mittels eines Ionenstrahls 11 kommt. Zum Abscheiden der Zwischenschicht 3 wird dabei der unterstützende Ionenstrahl 14 in der Regel nicht erforderlich sein. Zum Abscheiden der Funktionsschicht 1 bevorzugt wird ein Laserablationsverfahren, also ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das eines entsprechende Tur-

get 10 mittels eines Laserstrahls 11 bestrahlt wird. Auch dabei bedarf es in der Regel nicht der Unterstützung durch den unterstützenden Ionenstrahl 14.

Das erfindungsgemäße Erzeugnis ist ausgezeichnet durch eine ausgeprägte biaxiale Textur in einer aus vollstabilisiertem Zirkonoxid aufgebauten Pufferschicht 4, welche von einem Substrat 2 aus teilstabilisiertem Zirkonoxid getragen wird. Um die gewünschte Texturierung der Pufferschicht 4 zu ermöglichen, wird auf dem Substrat 2 zunächst eine Zwischenschicht 3 aus einem passenden, von Zirkonoxid verschiedenen Werkstoff abgeschieden, und erst auf diese Zwischenschicht 3 wird die Pufferschicht 4 abgeschieden. Dadurch wird eine unvorteilhafte Wechselwirkung zwischen dem vollstabilisierten Zirkonoxid der Pufferschicht 4 und dem teilstabilisierten Zirkonoxid des Substrates 2 vermieden. Das Erzeugnis ist besonders geeignet als Träger für eine biaxial texturierte supraleitende Funktionsschicht eines supraleitenden Strombegrenzers.

Patentansprüche

1. Erzeugnis mit einem Substrat (2) aus einem teilstabilisierten Zirkonoxid und einer Pufferschicht (4) aus einem vollstabilisierten Zirkonoxid, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Substrat (2) untexturiert und die Pufferschicht (4) biaxial texturiert sowie über eine Zwischenschicht (3), welche aus einem von Zirkonoxid verschiedenen, mit diesem kompatiblen Werkstoff besteht, mit dem Substrat (2) verbunden ist.
2. Erzeugnis nach Anspruch 1, bei dem der Werkstoff Aluminiumoxid ist.
3. Erzeugnis nach Anspruch 1, bei dem der Werkstoff wahlweise Magnesiumoxid, Ceroxid oder Strontiumtitanat ist.
4. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Zwischenschicht (3) eine Dicke zwischen 50 nm und 500 nm hat.
5. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Pufferschicht (4) eine Dicke zwischen 100 nm und 1500 nm hat.
6. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Pufferschicht (4) etwa senkrecht zu einer Hauptachse (5) ausgerichtet ist und aus Kristalliten (6) mit jeweiligen kristallographischen c-Achsen (7) besteht, wobei eine Verteilung von Winkeln zwischen der Hauptachse (5) und jeweils einer c-Achse (7) eine Halbwertsbreite von weniger als 10° hat.
7. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Pufferschicht (4) direkt mit einer Funktionsschicht (1) aus einem keramischen Supraleiter, insbesondere einem Hochtemperatursupraleiter, beschichtet ist.
8. Erzeugnis nach Anspruch 7, bei dem der keramische Supraleiter eine Verbindung gemäß der Formel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist.
9. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 7 und 8, bei dem die Funktionsschicht (1) eine kritische Stromdichte von mehr als 10^4 A/cm^2 , insbesondere zwischen 10^5 A/cm^2 und $3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$, hat.
10. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 7 bis 9, bei dem die Funktionsschicht (1) etwa senkrecht zu einer Hauptachse (5) ausgerichtet ist und aus Kristalliten (6) mit jeweiligen kristallographischen c-Achsen (7) besteht, wobei eine Verteilung von Winkeln zwischen der Hauptachse (5) und jeweils einer c-Achse (7) eine Halbwertsbreite zwischen 0° und 10° hat.
11. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 7 bis 10, welches als supraleitender Strombegrenzer in ein Ener-

gieverteilungsnetz eingefügt ist.

12. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem Substrat (2) aus einem teilstabilisierten Zirkonoxid und einer Pufferschicht (4) aus einem vollstabilisierten Zirkonoxid, wobei das Substrat (2) untexturiert und die Pufferschicht (4) biaxial texturiert sowie über eine Zwischenschicht (3), welche aus einem von Zirkonoxid verschiedenen, mit diesem kompatiblen Werkstoff besteht, mit dem Substrat (2) verbunden ist, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

Bereitstellen des Substrates (2);

Abscheiden der Zwischenschicht (3) auf dem Substrat (2);
und

Abscheiden der Pufferschicht (4) auf der Zwischenschicht (3) durch ionenstrahlunterstütztes Abscheiden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das ionenstrahlunterstützte Abscheiden ein Sputtern ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 und 13, bei dem das Abscheiden der Zwischenschicht (3) durch Sputtern erfolgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, bei dem auf der Pufferschicht (4) eine Funktionsschicht (1) aus einem keramischen Supraleiter abgeschieden wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem die Funktionsschicht (1) mittels Laserablation abgeschieden wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

FIG 1

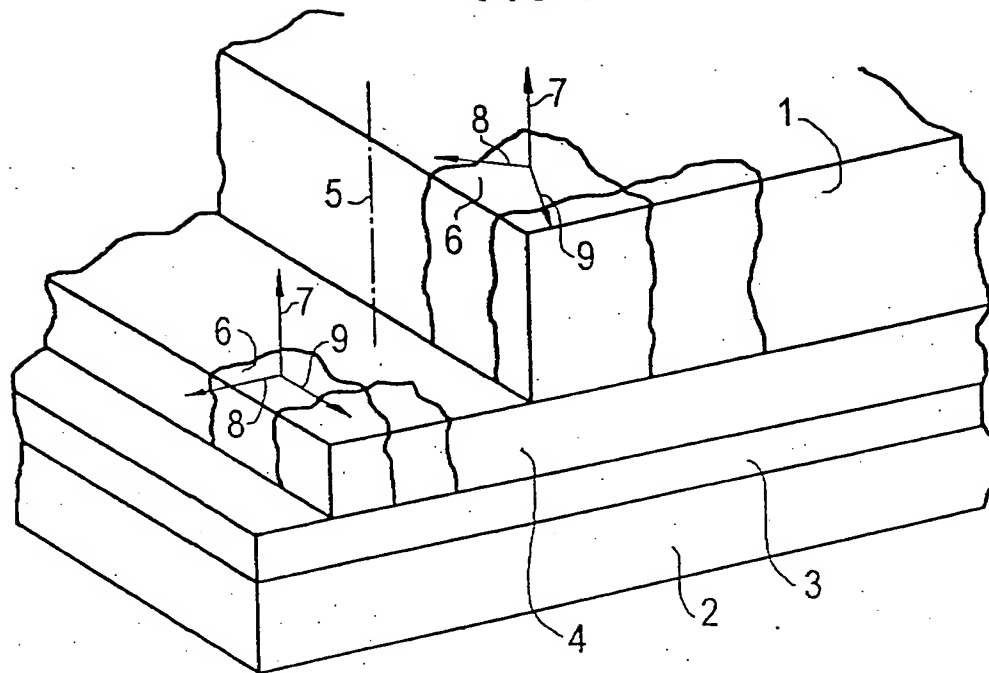


FIG 2

